

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-149789

(P2001-149789A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 D 0 3 7
21/06		21/06	M 4 D 0 5 0
C 0 2 F 1/32		C 0 2 F 1/32	4 G 0 6 9
1/70		1/70	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-333825	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成11年11月25日 (1999. 11. 25)	(71) 出願人	591243103 財団法人神奈川科学技術アカデミー 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
		(71) 出願人	000006105 株式会社明電舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号
		(74) 代理人	100091384 弁理士 伴 俊光

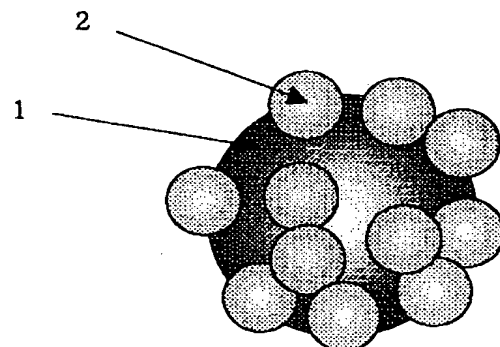
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒粉体およびそれを用いた水質浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒の表面電荷と同符号の電荷を有する水中汚染物質を吸着し、速やかに分解できる光触媒粉体を提供する。

【解決手段】 光触媒粒子の表面に該光触媒粒子とは等電点の異なる物質を担持したことを特徴とする光触媒粉体、およびそれを用いた水質浄化方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒粒子の表面に該光触媒粒子とは等電点の異なる物質を担持したことを特徴とする光触媒粉体。

【請求項2】 光触媒粒子が酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムより選ばれる少なくとも1種の化合物からなることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項3】 等電点の異なる物質が、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、トリウム、ジルコニウム、珪素より選ばれる元素を含む少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒粉体。

【請求項4】 等電点の異なる物質の担持面積が、光触媒粒子の表面積の10～90%であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の光触媒粉体。

【請求項5】 等電点の異なる物質を0.1～60重量%担持してなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の光触媒粉体。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の光触媒粉体に光照射下、水中の環境汚染物質を接触させることを特徴とする水質浄化方法。

【請求項7】 請求項1ないし5のいずれかに記載の光触媒粉体に光照射下、水中で臭素酸イオンを接触させることを特徴とする臭素酸イオン分解方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒粉体およびそれを用いた水質浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光触媒にそのバンドギャップ以上の光を照射すると正孔と電子が生成する。それら正孔と電子の酸化還元力により水中汚染物質を分解することができる。光触媒を利用した水中有害物質の分解報告は多数ある。

【0003】金属酸化物の光触媒は、水中では表面電荷を有しており、等電点より低いpHではプラスに帯電し、等電点より高いpHではマイナスに帯電している。水中汚染物質が光触媒の表面電荷と異なる符号の電荷を有する場合には、電気的な結合により光触媒表面に吸着あるいは近接する。その結果、光触媒上で生じた正孔や電子と速やかに反応して、効率よく分解することができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水中汚染物質が光触媒の表面電荷と同符号の電荷を有する場合には、電気的な反発により光触媒表面に吸着あるいは近接することができない。そのため、光触媒上で生じた正孔や電子と反応しにくくなり、分解速度が遅くなるかほとんど分解されない。また、光触媒表面が水中汚染物質

に対して弱い吸着作用があり分解反応が進行する場合でも、水中に他の陰イオンが存在すると水中汚染物質の吸着阻害が起こり、分解速度が遅くなるかほとんど分解されなくなる。

【0005】そこで本発明の課題は、光触媒の表面電荷と同符号の電荷を有する水中汚染物質を吸着し、速やかに分解できる光触媒粉体を提供することにある。さらに、本発明の課題は、その光触媒粉体を用いた水質浄化方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係る光触媒粉体は、光触媒粒子の表面に該光触媒粒子とは等電点の異なる物質を担持したことを特徴とするものからなる。つまり、光触媒粒子の表面に等電点の異なる物質を担持して、環境汚染物質等の吸着力を高めたことを特徴とする光触媒粉体である。

【0007】光触媒粒子とはそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると光触媒機能を発現する粒子のことであり、光触媒粒子の材質には、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムなどの金属化合物半導体を1種または2種以上用いることができる。特に、化学的に安定でかつ無害である酸化チタンが望ましい。

【0008】等電点の異なる物質としては、たとえば、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、トリウム、ジルコニウム、珪素より選ばれる元素を含む少なくとも1種の化合物を用いることができる。より具体的には、たとえば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化トリウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素などの金属酸化物、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物を挙げることができ、これら化合物を1種または2種以上用いることができる。

【0009】等電点の異なる物質を光触媒に担持した状態では、担持面積が光触媒粒子の表面積の10～90%であることが好ましく、50～90%がより好ましい。等電点の異なる物質の担持率は0.1～60重量%が好ましく、1～40重量%がより好ましく、特に好ましくは1～5重量%である。

【0010】本発明に係る水質浄化方法は、上記のような光触媒粉体に光照射下、水中の環境汚染物質を接触させることを特徴とする方法からなる。環境汚染物質としては、臭素酸イオン、次亜塩素酸イオン、トリハロメタンなどを対象とすることができる。したがって、本発明はとくに、上記のような光触媒粉体に光照射下、水中で臭素酸イオンを接触させる臭素酸イオン分解方法として有用である。これらの水中汚染物質を、ポンプを用いたり、自然対流を利用して、光触媒粉体に接触させて、光触媒作用により浄化する。浄化に必要な光源としては、太陽光の自然光源、ブラックライト、水銀ランプなどの人工光源を用いることができる。

【0011】光触媒表面に等電点の異なる物質を担持した光触媒粉体は、光触媒の表面電荷と同符号の電荷を有する水中汚染物質を吸着し、速やかに分解できるようになる。つまり、光触媒表面に等電点の異なる物質を担持することで、光触媒上に符号の異なる表面電荷を持たせることができる。このことにより、もとの光触媒粉体と同符号の電荷を有する水中汚染物質でも、担持した物質表面とは異符号の電荷となるため、その表面に吸着させることができ、光触媒上で発生した正孔や電子と反応して速やかに分解することが可能となる。また、水中に他の陰イオンが存在して水中汚染物質の吸着阻害がある場合でも、光触媒表面に等電点の異なる物質を担持することによって吸着力を高めることにより、分解阻害を回避することができる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の望ましい実施の形態を、図面を参照しながら説明するとともに、実施例に基づいて説明する。

【0013】図1に、本発明に係る光触媒粉体の概念図を示す。光触媒粒体1にそれとは等電点の異なる物質2を担持することで、光触媒粒体1の表面電荷と同符号の電荷を有する水中汚染物質を吸着し、速やかに分解することができるようになる。

【0014】マイナスの表面電荷をもつ光触媒粒体1にプラスの表面電荷をもつ物質2を担持した場合の概念図を図2に示す。環境汚染物質3がマイナスの電荷を持つ場合でも、担持物質2に吸着させることができ、光触媒上で発生した正孔や電子等と化学反応して分解することができる。

#### 【0015】

##### 【実施例】実施例1

粒子径20nmの酸化チタン10gを97.5mLの水に懸濁させ、1Nの水酸化ナトリウムにてpH12に調整した後、19時間以上攪拌しながら放置した。別に、アルミン酸ナトリウム0.25gを1Nの水酸化ナトリウム溶液2.5mLに60℃で溶解し、1時間以上攪拌した。前記の酸化チタン懸濁液を60℃に加温して、アルミン酸ナトリウム液を徐々に添加した。得られた混合液を60℃のまま30分間エージングさせたのち、1Nの硝酸を添加してpH7まで中和し、引き続き1時間熟成させた。熟成後、室温まで冷却して、純水で洗浄し、120℃で乾燥した後、粉碎して、2.5重量%処理酸化チタン粉体を得た(試料1)。

##### 【0016】実施例2

実施例1において、酸化チタン30gを150mLの水に懸濁させて酸化チタン懸濁液を調製したと、アルミン酸ナトリウム2.1gを1Nの水酸化ナトリウム溶液21mLに溶解してアルミン酸ナトリウム液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして7重量%処理酸化チタン粉体を得た(試料2)。

##### 【0017】実施例3

実施例1において、酸化チタン10gを90mLの水に懸濁させて酸化チタン懸濁液を調製したと、アルミン酸ナトリウム1gを1Nの水酸化ナトリウム溶液10mLに溶解してアルミン酸ナトリウム液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして10重量%処理酸化チタン粉体を得た(試料3)。

##### 【0018】実施例4

実施例1において、酸化チタン10gを180mLの水に懸濁させて酸化チタン懸濁液を調製したと、アルミン酸ナトリウム2gを1Nの水酸化ナトリウム溶液20mLに溶解してアルミン酸ナトリウム液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして20重量%処理酸化チタン粉体を得た(試料4)。

##### 【0019】実施例5

実施例1において、酸化チタン5gを180mLの水に懸濁させて酸化チタン懸濁液を調製したと、アルミン酸ナトリウム2gを1Nの水酸化ナトリウム溶液20mLに溶解してアルミン酸ナトリウム液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして40重量%処理酸化チタン粉体を得た(試料5)。

##### 【0020】比較例

比較例として、アルミナ処理していない粒子径20nmの酸化チタン粒子を用いた(試料6)。

##### 【0021】(1) 表面被覆率の測定

各試料の酸化チタン表面へのアルミナの被覆率を次のように測定した。200mLビーカー中に10mMの硝酸カリウム溶液を100mL入れ、TiO<sub>2</sub>量換算で0.2g/Lとなるようにアルミナ処理酸化チタンを投入して、懸濁した。0.1N水酸化カリウムと0.1N硝酸でpH7に調製した後、メチレンブルーを投入した。メチレンブルーの投入量は、580nmにおける吸光度の初期値が0.040Abs(10mmセル)になるようにした。ブラックライトを用いて0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線強度で光触媒反応を開始し、所定時間毎にサンプリングして、0.45μmのPTFEフィルターにてTiO<sub>2</sub>粉末を分離した後、580nmにおける吸光度を分光光度計により測定した。580nmにおける吸光度の比から酸化チタン表面の割合(%)を求め、さらにその値を100%から差し引いてアルミナの被覆率を求めた。その結果を表1に示す。試料1~5のアルミナ被覆率はそれぞれ83、88、50、45、87%であった。

##### 【0022】(2) 等電点の測定

実施例2の試料2と比較例の試料6について、表面電荷をミレバロメータを用いて測定した。その結果を図3に示す。試料2および試料6の等電点はそれぞれ5.2、6.4であり、等電点がアルカリ側にシフトしていることが明らかとなった。このことは、同じpH条件(たとえばpH7)でもアルミナ処理酸化チタンの方が光触媒表面上

のプラス電荷が多いことを示すものであり、陰イオンに対する吸着性が向上していることを示すものである。

#### 【0023】(3) 臭素酸イオン吸着量の測定

陰イオンの環境汚染物質の例として、発ガン性が疑われている臭素酸イオンについて、アルミナ処理酸化チタンの吸着能を次の方法で調べた。200mLビーカーに0.1mM硝酸カリウム溶液100mLを入れ、TiO<sub>2</sub>量換算で2.0g/Lとなるようにアルミナ処理酸化チタンを投入して懸濁した。0.1N水酸化カリウムと0.1N硝酸でpH7に調整した水酸化カリウムと0.1N硝酸でpH7に調整した。pH7調整後スターラーで攪拌しながら10分以上放置して、pHが安定したのを確認してから遮光し、臭素酸イオンが0.2mg/Lの初期濃度となるように臭素酸ナトリウムを添加した。60分間の吸着平衡時間の後、懸濁液をサンプリングし、0.45μmのPTFEフィルターにてTiO<sub>2</sub>粉末を分離した後、イオンクロマトグラフ装置により臭素酸イオンの濃度を測定して、溶液中に残留している臭素酸イオン量を求めた。臭素酸イオンの投入量から溶液中残留量を差し引いて、光触媒に吸着した臭素酸イオン量を求めた。その結果を表1に示す。pH7の条件での試料1～6の臭素酸イオン吸着量は、それぞれ $0.7 \times 10^{-8}$ 、 $3.8 \times 10^{-8}$ 、 $2.2 \times 10^{-8}$ 、 $2.9 \times 10^{-8}$ 、 $7.7 \times 10^{-8}$ 、 $0.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、アルミナ処理により臭素酸イオンの吸着量が増加していることが明らかとなった。

#### 【0024】(4) 臭素酸イオン分解速度の測定

臭素酸イオンについて、アルミナ処理酸化チタンによる分解速度を次の方法で調べた。200mLビーカーに、0.1mM硝酸カリウム溶液100mLを入れ、TiO<sub>2</sub>量換算で2.0g/Lとなるようにアルミナ処理酸化チタンを投入して懸濁した。0.1N水酸化カリウムと0.1N硝酸でpH7に調整した0.1N水酸化カリウムと0.1N硝酸でpH7に調整した。pH調整後スターラーで攪拌しながら10分以上放置して、pHが安定\*

したのを確認してから、ブラックライトを用いて0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線強度で光触媒反応を開始し、所定時間毎にサンプリングして、0.45μmのPTFEフィルターにてTiO<sub>2</sub>粉末を分離した後、イオンクロマトグラフ装置により臭素酸イオンの濃度を測定した。臭素酸イオンの濃度の濃度変化から、分解速度定数を求めた。さらに、0.1mM硝酸カリウム溶液100mLの代わりに10mMの硝酸カリウムを用いて、同様にして臭素酸イオンの分解速度定数を求めた。

【0025】0.1mM硝酸カリウム溶液中での臭素酸イオンの分解速度の結果を表1に示す。さらにそれをグラフ化したものを図4に示す。pH7の条件での試料1～6の臭素酸イオンの分解速度定数は、それぞれ $1.60 \times 10^{-2}$ 、 $0.96 \times 10^{-2}$ 、 $1.13 \times 10^{-2}$ 、 $1.17 \times 10^{-2}$ 、 $1.08 \times 10^{-2}$ 、 $0.50 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であり、アルミナ処理により臭素酸イオンの分解速度が上昇することが明らかとなった。また、アルミナ処理酸化チタン試料の中では、アルミナ2.5重量%処理した実施例1の試料1でもっとも分解速度が高かった。

#### 【0026】(5) 共存陰イオンの妨害回避

共存陰イオンの影響を調べた結果を表2に示す。アルミナ処理していない比較例の酸化チタン試料6では、0.1mM硝酸カリウム溶液中では、 $0.50 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であったのに対して、10mM硝酸カリウム溶液中では $0.25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ となり分解速度が約2分の1に低下した。アルミナを40重量%で処理した実施例5の試料5では、10mM硝酸カリウム溶液中で $0.53 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であり、試料6の0.1mM硝酸カリウム溶液中での分解速度と同程度であった。このことは、酸化チタンによる臭素酸イオンの分解は硫酸イオンによって妨害されるが、アルミナ処理することでの妨害を回避することができることを示すものである。

#### 【0027】

【表1】

	試料	アルミナ 処理量 (重量%)	表面 被覆率 (%)	臭素酸イオン 吸着量 ( $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	臭素酸イオン 分解速度 ( $10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )
実施例1	1	2.5	83	0.7	1.60
実施例2	2	7.0	88	3.8	0.96
実施例3	3	10	50	2.2	1.13
実施例4	4	20	45	2.9	1.17
実施例5	5	40	87	7.7	1.08
比較例	6	未処理	100	0.0	0.50

【0028】

【表2】

	試料	評価溶液	臭素酸イオン 分解速度 ( $10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )
実施例5	5	10mM硝酸カリウム溶液中	0.53
比較例	6	0.1mM硝酸カリウム溶液中 10mM硝酸カリウム溶液中	0.50 0.25

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る光触媒粉体およびそれを用いた水質浄化方法によれば、光触媒粒体に等電点の異なる物質を担持し、もとの光触媒粒体と同符号の電荷を有する水中汚染物質でも、担持した物質表面とは異符号の電荷とすることができるため、その表面に吸着させることができ、光触媒上で発生した正孔や電子と反応させて速やかに分解することができる。また、水中に他の陰イオンが存在して水中汚染物質の吸着阻害がある場合でも、光触媒表面の等電点の異なる物\*

\* 質により吸着力を高めることで分解阻害を回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光触媒粉体の概念図である。

【図2】マイナス電荷を持つ環境汚染物質の吸着の様子を示した本発明に係る光触媒粉体の拡大概念図である。

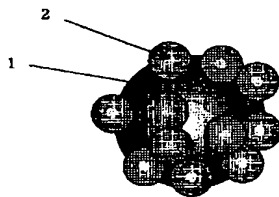
【図3】実施例2で得られた試料2および比較例の試料6の各pH条件での表面電荷を示すグラフである。

【図4】実施例1～5および比較例の試料1～6について、臭素酸イオン( $\text{BrO}_3^-$ )の分解速度定数を示すグラフである。

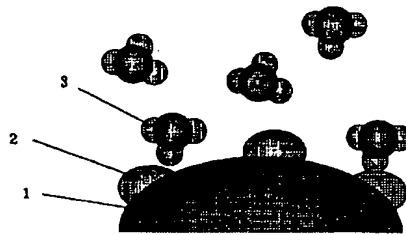
【符号の説明】

- 1 光触媒粒体
- 2 等電点の異なる物質
- 3 マイナス電荷を持つ環境汚染物質

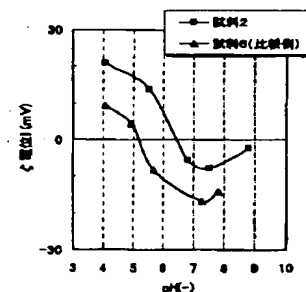
【図1】



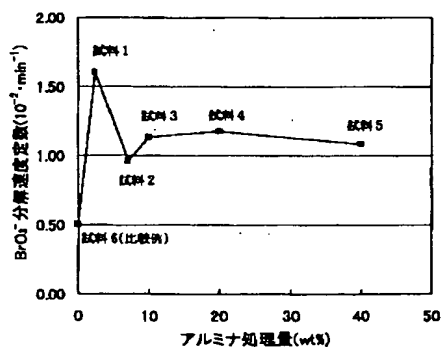
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 野口 寛  
東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会  
社明電舎内  
(72)発明者 橋本 和仁  
神奈川県横浜市栄区飯島町2073-2 ニュ  
ーシティ本郷台D棟213号

(72)発明者 渡部 俊也  
神奈川県藤沢市鵠沼海岸6-15-7

Fターム(参考) 4D037 AA11 AB14 BA16 BA18 BB02  
CA01 CA09  
4D050 AA12 AB19 BA20 BC06 BC09  
BD08 CA06  
4G069 AA03 AA08 BA01B BA04A  
BA48A BB06A BC10A BC12A  
BC13A BC16A BC16B BC46A  
BC50A BC51A BC68A CA05  
CA10 CA11 DA08 EA01X  
FA08 FB06 FB08